

## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



11.11.2004

EP04/7861

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 10 2004 030 645.1

**Anmeldetag:** 24. Juni 2004

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von Ethylenaminen

**IPC:** C 07 C, C 07 D

REC'D 25 NOV 2004
WIPO PCT

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 4. November 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident  
Im Auftrag

**BEST AVAILABLE COPY**

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ethylenaminen durch kontinuierliche Umsetzung von Ethylen diamin (EDA) in Gegenwart eines Heterogenkatalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in einer Reaktionskolonne durchführt.
- 5 2. Verfahren zur Herstellung von Ethylenaminen nach Anspruch 1, wobei es sich bei den Ethylenaminen um Diethylentriamin (DETA), Piperazin (PIP) und/oder Triethylentetramin (TETA) handelt.
- 10 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Absolutdruck in der Kolonne im Bereich von > 0 bis 20 bar liegt.
- 15 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur in dem Bereich der Kolonne, in dem die Umsetzung von EDA zu Ethylenaminen stattfindet (Reaktionszone), im Bereich von 100 bis 200 °C liegt.
- 20 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zahl der theoretischen Trennstufen in der Kolonne insgesamt im Bereich von 5 bis 100 liegt.
- 25 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zahl der theoretischen Trennstufen in der Reaktionszone im Bereich von 1 bis 30 liegt.
- 30 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zahl der theoretischen Trennstufen im Verstärkungsteil oberhalb der Reaktionszone im Bereich von 0 bis 30 liegt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zahl der theoretischen Trennstufen im Abtriebsteil unterhalb der Reaktionszone im Bereich von 0 bis 40 liegt.
- 35 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Reaktionszone als Katalysator ein Katalysator enthaltend Ni, Co, Cu, Ru, Re, Rh, Pd und/oder Pt oder ein formselektiver Zeolithkatalysator oder ein Phosphatkatalysator eingesetzt wird.

10. 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Reaktionszone als Katalysator ein Katalysator enthaltend Pd und Zirkoniumdioxid als Trägermaterial eingesetzt wird.
11. 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator als Schüttung in die Reaktionskolonne eingebracht ist.
12. 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator als Schüttung in eine Destillationspackung eingebracht ist.
13. 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator als Beschichtung auf einer Destillationspackung vorliegt.
14. 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in einem außerhalb der Kolonne befindlichen Verweilzeitbehälter vorliegt.
15. 15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe von EDA in die Kolonne in flüssiger Form unterhalb der Reaktionszone erfolgt.
16. 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe von EDA in die Kolonne gasförmig unterhalb der Reaktionszone erfolgt.
17. 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe von EDA in die Kolonne in flüssiger Form oberhalb der Reaktionszone erfolgt.
18. 18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das EDA der Kolonne in einer Reinheit > 98 Gew.-% zugeführt wird.
19. 19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das der Kolonne zugeführte EDA Piperazin (PIP) und/oder andere Ethylamine enthält.
20. 20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt wird.

21. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart von 0,0001 bis 1 Gew.-% Wasserstoff bezogen auf die Feedmenge an EDA durchgeführt wird.

5 22. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe von Wasserstoff in die Kolonne unterhalb der Reaktionszone erfolgt.

10 23. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass über Kopf der Kolonne ein Gemisch aus Ammoniak, anderen Komponenten mit einem Siedepunkt tiefer als DETA (Leichtsiedern) und gegebenenfalls Wasserstoff entnommen wird.

15 24. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das über Kopf der Kolonne entnommene Gemisch auch Teilmengen von unumgesetztem EDA enthält.

20 25. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das über Kopf entnommene Gemisch teilweise kondensiert wird und dabei Ammoniak und gegebenenfalls Wasserstoff überwiegend gasförmig entnommen werden und der verflüssigte Anteil als Rücklauf auf die Kolonne gegeben wird.

25 26. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis der Rücklaufmenge der Kolonne zur Menge des Zuflufs zur Kolonne im Bereich von 0,1 bis 30 liegt.

30 27. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass über Sumpf der Kolonne ein Gemisch aus DETA, Piperazin (PIP), TETA und anderen Komponenten mit einem Siedepunkt höher als DETA (Schwersiedern) entnommen wird.

35 28. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das über Sumpf der Kolonne entnommene Gemisch auch Teilmengen von unumgesetztem EDA oder die Gesamtmenge an unumgesetzten EDA enthält.

29. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kolonne unterhalb der Reaktionszone durch einen Seitenabzug unterteilt ist.

30. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass über den Seitenabzug unumgesetztes EDA, PIP oder Mischungen davon entnommen werden.

5 31. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass über den Seitenabzug entnommenes Produkt DETA enthält.

10 32. Verfahren nach einem der drei vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass über den Seitenabzug anfallendes Produkt in flüssiger Form entnommen wird.

33. Verfahren nach einem der Ansprüche 29 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass über den Seitenabzug anfallendes Produkt gasförmig entnommen wird.

15 34. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von DETA mit einer Selektivität von > 20 %, bezogen auf EDA, bei einem EDA-Umsatz von > 30 %.

## Verfahren zur Herstellung von Ethylenaminen

## Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ethylenaminen, insbesondere Diethylentriamin (DETA), Piperazin (PIP) und/oder Triethylentetramin (TETA), durch kontinuierliche Umsetzung von Ethylenediamin (EDA) in Gegenwart eines Heterogenkatalysators.

10 Ethylenamine finden Verwendung als Lösungsmittel, Stabilisatoren, zur Synthese von Chelat-Bildnern, Kunstharzen, Arzneimitteln, Inhibitoren und grenzflächenaktiven Substanzen.

15 Insbesondere Diethylentriamin (Bis(2-aminoethyl)amin; DETA) findet Verwendung als Lösungsmittel für Farbstoffe und ist Ausgangsmaterial zur Herstellung von Ionenaustauschern, Schädlingsbekämpfungsmitteln, Antioxidantien, Korrosionsschutzmitteln, Komplexbildnern, Textilhilfsmitteln und Absorptionsmitteln für (saure) Gase.

20 Das als Edukt benötigte Ethylenediamin ( $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ ; EDA) kann nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch Umsetzung von Monoethanolamin (MEOA) mit Ammoniak hergestellt werden.

25 Zur Herstellung von Ethylenaminen wie DETA sind in der Literatur zahlreiche Verfahren beschrieben.

30 Nach dem Stand der Technik werden Ethylenamine wie DETA aus Monoethanolamin (MEOA) und Ammoniak meist in Festbettreaktoren hergestellt, wobei die Katalysatoren als Aktivkomponente z.B. Nickel, Kobalt, Kupfer, Edelmetalle wie Re, Ru, Rh, Pt, Pd, oder Kombinationen davon enthalten. Trägermaterial kann beispielsweise  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  oder  $ZrO_2$  sein oder Kombinationen aus diesen und anderen Oxiden. Zur Aufrechterhaltung der Katalysatoraktivität ist es meist notwendig, geringe Mengen Wasserstoff (z.B. ca. 0,001 Gew.-% bezogen auf die Feedmenge) zuzuführen.

35 Als Hauptprodukt entsteht dabei EDA, als Nebenprodukte entstehen DETA, Piperazin (PIP) sowie höhere Ethylenamine, d.h. Ethylenamine mit einem Siedepunkt höher als DETA (bei gleichem Druck), und andere Verbindungen wie z.B. Aminoethylethanolamin (AEEA).

Da insbesondere DETA neben dem Hauptprodukt EDA in größeren Mengen am Markt nachgefragt wird, ist es wünschenswert, die Selektivität von DETA im Vergleich zu der in einfachem Durchgang im Festbettreaktor erhaltenen Selektivität zu erhöhen. Die Selektivität von EDA und DETA kann in gewissen Grenzen durch das molare Verhältnis von Ammoniak zu MEOA gesteuert werden. Ein hoher Ammoniak-Überschuss begünstigt, insbesondere bei geringem MEOA-Umsatz, die Bildung von EDA. Bei geringerem Ammoniak-Überschuss und größerem MEOA-Umsatz wird die Selektivität von

5 DETA, aber auch der übrigen Nebenprodukte erhöht.

10 Es ist auch möglich EDA nach Aufkonzentrierung des Reaktionsaustrags teilweise in den Reaktor zurückzufahren, um die DETA-Selektivität zu erhöhen. Die Bildung der übrigen Nebenprodukte, insbesondere AEEA, kann jedoch dadurch nicht vermieden werden.

15 In der EP-A2-197 611 (Union Carbide Corp.) wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyalkylenpolyaminen durch Einsatz von zwei hintereinander geschalteten Reaktoren beschrieben. Im ersten Reaktor erfolgt die Aminierung von MEOA mit Ammoniak an Übergangsmetallkatalysatoren (Ni, Re, Träger).

20 Der Reaktionsaustausch wird über einen zweiten Reaktor, der ebenfalls mit einem Übergangsmetallkatalysator oder mit einem Phosphatkatalysator beladen ist, geschickt. Zur Steuerung der Produktverteilung und Erhöhung der Selektivität bezüglich der linearen Ethylenamine wird vor dem zweiten Reaktor Ethylenediamin, das aus der Aufarbeitung des Reaktionsaustauschs des zweiten Reaktors stammt und auch MEOA und H<sub>2</sub>O

25 enthält, zugefahren.

Nachteil dieses Verfahrens ist, dass AEEA bevorzugt zu Piperazin und nicht zu DETA weiterreagiert und durch Umsetzung von EDA mit MEOA zusätzliche Mengen an AEEA gebildet werden.

30 Die Synthese von DETA kann nach bekannten Verfahren auch durch Umsetzung von EDA in einem Festbettreaktor erfolgen, wobei als Nebenprodukt hauptsächlich PIP entsteht (vgl. z.B. US 5,410,086 (Burgess), GB-A-1,508,460 (BASF AG) und WO-A1-03/010125 (Akzo Nobel)).

35 Bei einem Umsatz von z.B. etwa 30 % kann eine DETA-Selektivität von ca. 70 % erreicht werden. Bei Verwendung von reinem EDA als Edukt entsteht kein AEEA als Nebenprodukt. Die Bildung höherer Ethylenamine wird durch die Teilumsatz-Fahrweise weitgehend vermieden.

Wegen der ungünstigen Lage der chemischen Gleichgewichte würde bei höherem Umsatz jedoch vermehrt PIP gebildet werden. Wegen der Bildung von Ammoniak bei der Konvertierung von EDA zu DETA (2 EDA → DETA + NH<sub>3</sub>) gewinnt bei höherem Umsatz außerdem zunehmend auch die Rückrektion von DETA mit Ammoniak zu EDA

5 an Bedeutung.

Die Teilumsatz-Fahrweise führt zu hohen Kreislaufströmen an EDA (Rückführung) und damit zu einem erhöhten Energieverbrauch insbesondere in der EDA-Reinigungs-  
kolonne.

10

Die deutsche BASF-Patentanmeldung Nr. 10335991.5 vom 01.08.03 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ethylenaminen durch Umsetzung von Monoethanolamin (MEOA) mit Ammoniak in Gegenwart eines Katalysators in einem Reaktor (1) und Auf trennung des resultierenden Reaktionsaustrags, wobei bei der Auf trennung erhaltenes Ethylendiamin (EDA) in einem separaten Reaktor (2) in Gegenwart eines Katalysators zu Diethylentriamin (DETA) umgesetzt und der resultierende Reaktionsaustrag der Auf trennung des aus Reaktor 1 resultierenden Reaktionsaustrags zugeführt wird.

15

Zur Addition von Alkoholen an Olefine zu entsprechenden Ethern [z.B. MTBE (Methyl-tertiärbutylether) und TAME (Tertiäramylmethylether)] sind in der Literatur Verfahren bekannt, die in einer Reaktionskolonne durchgeführt werden. Die auch als Reaktivdestillation bezeichneten Verfahren sind z.B. in dem Lehrbuch 'Reactive Distillation', edited by K. Sundmacher und A. Kienle, Verlag Wiley-VCH (2003), ausführlich beschrieben.

20

Anwendungen der Reaktivdestillation liegen auch auf den Gebieten Veresterungen, Verseifungen und Umesterungen, Herstellung und Verseifung von Acetalen, Herstellung von Alkoholaten, Aldolkondensationen, Alkylierungen, Hydrolyse von Epoxiden, Hydratisierung von Olefinen, Isomerisierungen und Hydrierungen.

25

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes wirtschaftliches Verfahren zur selektiven Herstellung von Ethylenaminen, darunter insbesondere Diethylentriamin (DETA), in hoher Ausbeute und Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) aufzufinden.

30

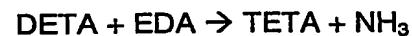
[Raum-Zeit-Ausbeuten werden angegeben in 'Produktmenge / (Katalysatorvolumen • Zeit)' (kg/(l<sub>kat.</sub> • h)) und/oder 'Produktmenge / (Reaktorvolumen • Zeit)' (kg/(l<sub>Reaktor</sub> • h)].

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Ethylenaminen durch kontinuierliche Umsetzung von Ethylendiamin (EDA) in Gegenwart eines Heterogenkatalysators gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Umsetzung in einer Reaktionskolonne durchführt.

5

Bei den Ethylenaminen handelt es sich insbesondere um Diethylentriamin (DETA), Piperazin (PIP) und/oder Triethylentetramin (TETA).

Die Umsetzung verläuft dann z.B. nach den folgenden Gleichungen:



15 Erfindungsgemäß wurde erkannt, dass die Nachteile der Verfahren des Stands der Technik vermieden werden, wenn man die Synthese von Ethylenaminen, insbesondere DETA, durch kontinuierliche Umsetzung von EDA in einer Reaktionskolonne durchführt (Reaktivdestillation). Durch das kontinuierliche Abziehen von DETA und/oder TETA aus der Kolonne unterhalb der Reaktionszone (über Sumpf und/oder über einen Seitenabzug) können Folgereaktionen weitgehend unterdrückt werden und dadurch 20 wird eine Fahrweise bei hohem Umsatz und sogar Vollumsatz von EDA ermöglicht.

25 Durch das kontinuierliche Entfernen von Ammoniak aus der Kolonne (bevorzugt am Kolonnenkopf, auch als Gemisch mit leichter als DETA siedenden Komponenten) wird die Rückreaktion von DETA zu EDA weitgehend unterbunden und so die Bildung von DETA beschleunigt. Die Reaktion kann daher bei anderen Drücken, vorteilhafterweise niedrigeren Drücken, durchgeführt werden, als in dem bei Verwendung eines gewöhnlichen Festbettreaktors (Rohrreaktor mit Katalysatorfestbett) optimalen Druckbereich.

30 Der Absolutdruck in der Kolonne liegt bevorzugt im Bereich von > 0 bis 20 bar, z.B. im Bereich von 1 bis 20 bar, insbesondere 5 bis 10 bar.

35 Die Temperatur in dem Bereich der Kolonne, in dem die Umsetzung von EDA zu Ethylenaminen stattfindet (Reaktionszone), liegt bevorzugt im Bereich von 100 bis 200 °C, insbesondere 140 bis 160 °C.

Die Zahl der theoretischen Trennstufen in der Kolonne insgesamt liegt bevorzugt im Bereich von 5 bis 100, besonders bevorzugt 10 bis 20.

Die Zahl der theoretischen Trennstufen in der Reaktionszone liegt bevorzugt im Bereich von 1 bis 30, insbesondere 1 bis 20, besonders 1 bis 10, z.B. 5 bis 10.

5 Die Zahl der theoretischen Trennstufen im Verstärkungsteil oberhalb der Reaktionszone liegt bevorzugt im Bereich von 0 bis 30, besonders 1 bis 30, weiter besonders 1 bis 15, insbesondere 1 bis 5.

Die Zahl der theoretischen Trennstufen im Abtriebsteil unterhalb der Reaktionszone

10 liegt bevorzugt im Bereich von 0 bis 40, besonders 5 bis 30, insbesondere 10 bis 20.

Die Zugabe von EDA in die Kolonne kann unterhalb der Reaktionszone in flüssiger Form oder gastförmig erfolgen.

Die Zugabe von EDA in die Kolonne kann auch in flüssiger Form oberhalb der Reaktionszone erfolgen.

15 Im erfindungsgemäßen Verfahren kann sowohl reines EDA, z.B. in einer Reinheit > 98 Gew.-%, insbesondere > 99 Gew.-%, als auch EDA, welches Piperazin (PIP), z.B. > 0 bis 25 Gew.-% PIP, und/oder andere Ethylenamine enthält, der Kolonne zugeführt

20 werden.

Es kann auch das nach teilweiser oder vollständiger Abtrennung von Ammoniak und Wasser erhaltene EDA-Rohprodukt aus einer Umsetzung von MEOA mit Ammoniak eingesetzt werden.

25

Die Umsetzung wird besonders bevorzugt in Gegenwart von Wasserstoff, insbesondere in Gegenwart von 0,0001 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 0,01 Gew.-%, Wasserstoff bezogen auf die Feedmenge an EDA, durchgeführt.

30

Die Zugabe von Wasserstoff in die Kolonne erfolgt bevorzugt unterhalb der Reaktionszone.

35

Ein Gemisch aus Ammoniak, anderen Komponenten mit einem Siedepunkt tiefer als DETA (bei gleichen Druck) (Leichtsiedern) und gegebenenfalls Wasserstoff wird bevorzugt über Kopf der Kolonne entnommen.

Das über Kopf der Kolonne entnommene Gemisch kann auch Teilmengen von unumgesetztem EDA enthalten.

Das über Kopf entnommene Gemisch kann auch teilweise kondensiert und dabei Ammoniak und gegebenenfalls Wasserstoff überwiegend gasförmig entnommen (abgetrennt) und der verflüssigte Anteil kann als Rücklauf auf die Kolonne gegeben werden.

5 Das Gewichtsverhältnis der Rücklaufmenge der Kolonne (Kolonnenrücklaufmenge) zur Menge des Zulaufs zur Kolonne liegt dabei bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 30, besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 2.

10 Ein Gemisch aus DETA, Piperazin (PIP), TETA und anderen Komponenten mit einem Siedepunkt höher als DETA (bei gleichem Druck) (Schwersiedern) wird bevorzugt über Sumpf der Kolonne entnommen.

Das über Sumpf der Kolonne entnommene Gemisch kann auch Teilmengen von unumgesetztem EDA oder die Gesamtmenge an unumgesetzten EDA enthalten.

15 In einer besonderen Verfahrensausgestaltung ist die Kolonne unterhalb der Reaktionszone durch einen Seitenabzug unterteilt.  
Über den Seitenabzug werden bevorzugt unumgesetztes EDA, PIP oder Mischungen davon entnommen.

20 Das über den Seitenabzug entnommene Produkt kann auch DETA enthalten.

Das über den Seitenabzug anfallende Produkt wird in flüssiger Form oder gasförmig entnommen.

25 In der Reaktionszone wird als Katalysator bevorzugt ein Katalysator enthaltend Ni, Co, Cu, Ru, Re, Rh, Pd und/oder Pt oder ein formselektiver Zeolithkatalystor oder ein Phosphatkatalysator eingesetzt.

30 Das oder die Metalle des Übergangsmetallkatalysators, darunter bevorzugt Ru, Re, Rh, Pd und/oder Pt, sind bevorzugt auf einem oxidischen Trägermaterial (z.B.  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ) oder auf einem Zeolith oder Aktivkohle als Trägermaterial aufgebracht.

35 In einer bevorzugten Ausführungsform wird in der Reaktionszone als Katalysator ein Katalysator enthaltend Pd und Zirkoniumdioxid als Trägermaterial eingesetzt.

40 Der Gesamt-Metallgehalt der Übergangsmetall-Trägerkatalysatoren liegt bevorzugt im Bereich von > 0 bis 80 Gew.-%, besonders 0,1 bis 70 Gew.-%, weiter besonders 5 bis 60 Gew.-%, weiter besonders 10 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Trägermaterials.

Im Falle der bevorzugten Edelmetall-Trägerkatalysatoren liegt der Gesamt-Edelmetallgehalt insbesondere im Bereich von > 0 bis 20 Gew.-%, besonders 0,1 bis 10 Gew.-%, ganz besonders 0,2 bis 5 Gew.-%, weiter besonders 0,3 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Trägermaterials.

Die Heterogenkatalysatoren können in Form von festen Katalysatorbetten innerhalb der Kolonne oder in separaten Behältern außerhalb der Kolonne untergebracht werden. Sie können auch als Schüttungen, z.B. als Schüttung in eine Destillationspackung, zum Einsatz kommen, zu Füllkörpern oder Formkörpern geformt werden, beispielsweise zu Raschigringen gepresst, in Filtergewebe eingebracht und zu Rollen (sog. Bales) oder Kolonnenpackungen geformt werden, auf Destillationspackungen aufgebracht werden (Beschichtung) oder als Suspension in der Kolonne, hierbei bevorzugt als Suspension auf Kolonnenböden, eingesetzt werden.

15

In Verfahren mit heterogen katalysierten Reaktivdestillationen kann vorteilhaft die von der Fa. CDTech entwickelte "bales"-Technologie angewendet werden.

20

Weitere Technologien sind spezielle Bodenkonstruktionen mit gepackten oder suspendierten Katalysatoren.

25

Mehrkanalpackungen oder Kreuzkanalpackungen (siehe z.B. WO-A-03/047747) ermöglichen ein einfaches Einfüllen und Austragen von Katalysatoren, die in Teilchenform vorliegen (z.B. Kugeln, Stränglinge, Tablettten), bei geringer mechanischer Belastung des Katalysators.

30

Ein wichtiger Punkt bei der Reaktivdestillation ist die Bereitstellung der für den Reaktionsablauf benötigten Verweilzeit. Es ist erforderlich, die Verweilzeit der Flüssigkeit in der Kolonne im Vergleich zu einer nichtreaktiven Destillation gezielt zu erhöhen. Man nutzt Sonderkonstruktionen von Kolonneneinbauten, beispielsweise Bodenkolonnen mit Glockenböden mit stark erhöhtem Füllstand, hohe Verweilzeiten in den Ablaufschächten von Bodenkolonnen und/oder auch separat angeordnete außenliegende Verweilzeitbehälter. Anstaupackungen bieten die Möglichkeit, die Verweilzeit der Flüssigkeit um etwa den Faktor 3 gegenüber Füllkörper- und Packungskolonnen zu erhöhen.

35

Die Auslegung der Reaktionskolonne (z.B. Zahl der Trennstufen in den Kolonnenabschnitten Verstärkungsteil, Abtriebsteil und Reaktionszone, Rücklaufverhältnis, etc.) kann durch den Fachmann nach ihm geläufigen Methoden vorgenommen werden.

5 Reaktionskolonnen sind in der Literatur z.B. beschrieben in:

'Reactive distillation of nonideal multicomponent mixtures', U. Hoffmann, K. Sundmacher, March 1994, Trondheim/Norway,

'Prozesse der Reaktivdestillation', J. Stichlmair, T. Frey, Chem. Ing. Tech. 70 (1998)

10 12, Seiten 1507-1516,

,Thermodynamische Grundlagen der Reaktivdestillation', T. Frey, J. Stichlmair, Chem. Ing. Tech. 70 (1998) 11, Seiten 1373-1381,

WO-A-97/16243 vom 09.05.97,

DD-Patent 100701 vom 05.10.73,

15 US 4,267,396 vom 12.05.81,

,Reaktionen in Destillationskolonnen', G. Kaibel, H.-H. Mayer, B. Seid, Chem. Ing. Tech. 50 (1978) 8, Seiten 586-592, und dort zitierte Literatur,

DE-C2-27 14 590 vom 16.08.84,

EP-B-40724 vom 25.05.83,

20 EP-B-40723 vom 06.07.83,

DE-C1-37 01 268 vom 14.04.88,

DE-C1-34 13 212 vom 12.09.85,

,Production of potassium tert-butoxide by azeotropic reaction distillation', Wang Hua-chun, Petrochem. Eng. 26 (1997) 11,

25 'Design aspects for reactive distillation', J. Fair, Chem. Eng. 10 (1998), Seiten 158-162,

EP-B1-461 855 vom 09.08.95,

,Consider reactive distillation', J. DeGarmo, V. Parulekar, V. Pinjala, Chem. Eng. Prog. 3 (1992),

30 EP-B1-402 019 vom 28.06.95,

'La distillation réactive', P. Mikitenko, Pétrole et Techniques 329 (1986), Seiten 34-38,

'Geometry and efficiency of reactive distillation bubble packing', H. Subawalla, J. González, A. Seibert, J. Fair, Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997), Seiten 3821-3832,

,La distillation réactive', D. Cieutat, Pétrole et Techniques 350 (1989),

‘Preparation of tert-amyl alcohol in a reactive distillation column’, J. González, H. Subawalla, J. Fair, Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997), Seiten 3845-3853,  
,More uses for catalytic distillation’, G. Podrebarac, G. Rempel, Chem. Tech. 5 (1997),  
Seiten 37-45,

5 ‘Advances in process technology through catalytic distillation’, G. Gildert, K. Rock, T. McGuirk, CDTech, Seiten 103-113,  
WO-A1-03/047747 vom 12.06.03 (BASF AG) und  
WO-A1-97/35834.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt gemäß WO-A1-03/047747 in einer Kolonne zur Durchführung von Reaktivdestillationen in Gegenwart eines heterogenen teilchenförmigen Katalysators, mit einer Packung oder Füllkörpern, die im Kolonneninnenraum Zwischenräume ausbilden, wo-  
bei die Kolonne erste und zweite Teilbereiche aufweist, die alternierend angeordnet  
15 sind und sich durch die spezifische Oberfläche der Packung oder Füllkörper unter-  
scheiden, dergestalt, dass in den ersten Teilbereichen der Quotient aus dem hydrauli-  
schen Durchmesser für den Gasstrom durch die Packung oder Füllkörper und dem  
äquivalenten Durchmesser der Katalysatorteilchen im Bereich von 2 bis 20, bevorzugt  
im Bereich von 5 bis 10 liegt, wobei die Katalysatorteilchen lose unter Einwirkung der  
20 Schwerkraft in die Zwischenräume eingebracht, verteilt und ausgetragen werden und  
dass in den zweiten Teilbereichen der Quotient aus dem hydraulischen Durchmesser  
für den Gasstrom durch die Packung oder die Füllkörper und dem äquivalenten  
Durchmesser der Katalysatorteilchen kleiner als 1 ist und dass in die zweiten Teilbe-  
reiche keine Katalysatorteilchen eingebracht werden. Bevorzugt wird die Kolonne hin-  
sichtlich ihrer Gas- und/oder Flüssigkeitsbelastung so betrieben, dass maximal 50 bis  
25 95 %, bevorzugt 70 bis 80 %, der Flutbelastung erreicht wird. Vergl. loc. cit., Ansprü-  
che 9 und 10.

Die Aufarbeitung der im erfindungsgemäßen Verfahren anfallenden Produktströme,  
30 die vor allem das besonders gewünschte DETA, aber auch Triethylentriamin (TETA),  
PIP und unumgesetztes EDA enthalten, kann nach dem Fachmann bekannten Destil-  
lationsverfahren erfolgen. (Vergl. z.B. PEP Report No. 138, „Alkyl Amines“, SRI Inter-  
national, 03/1981, Seiten 81-99, 117).

Die zur destillativen Reingewinnung der einzelnen Produkte, vor allem des besonders gewünschten DETAs, benötigten Destillationskolonnen können durch den Fachmann mit ihm geläufigen Methoden ausgelegt werden (z.B. Zahl der Trennstufen, Rücklaufverhältnis, etc.).

5

Die Fahrweise mit einem Seitenabzug im Abtriebsteil unterhalb der Reaktionszone der Reaktionskolonne bietet besondere Vorteile bei der weiteren Aufarbeitung zur Reingewinnung der einzelnen Produkte.

10 Der Seitenabzugsstrom, bestehend überwiegend aus PIP, unumgesetztem EDA oder Mischungen davon, enthält nur kleine Mengen an DETA und Schwiersiedern, insbesondere im Falle der gasförmigen Entnahme des Seitenabzugsstroms. Er kann daher im Aufarbeitungsteil, getrennt vom Sumpfabzugsstrom der Reaktionskolonne, direkt an der Stelle zugeführt werden, wo die Reinigung von EDA und PIP durchgeführt wird, anstatt erst die Abtrennung der leichtsiedenden Komponenten von DETA und Schwiersiedern zu durchlaufen.

15

20 Teilmengen des Seitenstroms können auch in die Reaktionskolonne selbst zurückgeführt werden. Dies ist insbesondere vorteilhaft, wenn der Seitenstrom vorwiegend EDA und wenig oder kein PIP enthält.

Der Sumpfabzugsstrom der Reaktionskolonne enthält bei dieser Fahrweise weniger Leichtsieder (EDA und PIP), so dass die Kolonne zur Abtrennung der leichtsiedenden Komponenten von DETA und Schwiersiedern entlastet wird.

25

30 Wenn die Reaktivdestillation bei kleinen Drücken durchgeführt wird, beispielsweise 1 bis 3 bar, ist es auch möglich, den Sumpfabzugsstrom bei Sumpftemperaturen von etwa 200 bis 240 °C frei von EDA und PIP zu erhalten. Der Sumpfabzugsstrom kann dann optional im Aufarbeitungsteil an der Stelle zugeführt werden, wo die Reinigung von DETA durchgeführt wird, anstatt erst die Abtrennung der leichtsiedenden Komponenten von DETA und Schwiersiedern zu durchlaufen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung von DETA mit einer Selektivität von > 18 %, insbesondere > 20 %, ganz besonders > 22 %, jeweils bezogen

auf EDA, bei einem EDA-Umsatz von > 30 %, insbesondere > 40 %, ganz besonders > 50 %.

## 5 Beispiele

### Beispiel A

Abbildung 1 in Anlage 1 zeigt eine Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens  
10 bei dem reines EDA oder ein EDA/PIP-Gemisch zusammen mit Wasserstoff der Reak-  
tionskolonne kontinuierlich unterhalb der katalytischen Packung zugeführt wird und ein  
Gemisch enthaltend DETA, unumgesetztes EDA, PIP, TETA und Schwersieder (SS,  
d.h. Komponenten mit einem Siedepunkt höher als DETA) über Sumpf erhalten wird.  
Ammoniak, Wasserstoff und Leichtsieder (LS, d.h. Komponenten mit einem Siede-  
15 punkt tiefer als DETA) werden über Kopf abgetrennt.

### Beispiel B

20 Abbildung 2 in Anlage 2 zeigt eine Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens  
bei dem reines EDA oder ein EDA/PIP-Gemisch zusammen mit Wasserstoff der Reak-  
tionskolonne kontinuierlich unterhalb der katalytischen Packung zugeführt wird und ein  
Gemisch enthaltend DETA, TETA und Schwersieder (SS, d.h. Komponenten mit ei-  
nem Siedepunkt höher als DETA) über Sumpf erhalten wird. Ammoniak, Wasserstoff  
25 und Leichtsieder (LS, d.h. Komponenten mit einem Siedepunkt tiefer als DETA) wer-  
den über Kopf abgetrennt.

In einem Seitenabzug im Abtriebsteil unterhalb der Reaktionszone der Reaktionsko-  
lonne wird PIP, optional als Gemisch mit EDA, abgetrennt.

30

### Beispiele 1 bis 4

Für die Herstellung des Katalysators wurden Zirkoniumdioxid-Stränge mit einem  
Durchmesser von 3,2 mm und einer Länge von 1 – 2 cm verwendet.

2700 g des Trägers wurden getränkt mit 770,0 ml (= 92 % der H<sub>2</sub>O-Aufnahme) einer wässrigen Palladiumnitratlösung, so dass eine berechnete Palladium-Beladung von 0,9 Gew.-% Palladium resultierte. Die Tränkung wurde mehrfach durchgeführt. Da-  
5 nach wurde 6 h bei 120°C (aufgeheizt auf 120°C innerhalb 1 h) im Trockenschränk-  
getrocknet und 2 h bei 450°C (aufgeheizt auf 450°C innerhalb 2 h) im Muffelofen kalzi-  
niert.

Alle Umsetzungen der Beispiele 1 bis 4 wurden bei einem Absolutdruck von 5 bar  
durchgeführt. Es wurden 6 l/h Wasserstoff unterhalb der katalytischen Schicht in die  
10 Kolonne eingespeist.

Für die Beispiele 1 und 2 wurden von dem hergestellten Katalysator 755 g in eine La-  
borkolonne mit 55 mm Durchmesser und einer Packung, wie in der Patentanmeldung  
WO-A1-03//047747, Anspruch 9 und dort zugehöriger Beschreibung, ausgeführt, ein-  
15 gefüllt.

Die Zahl der theoretischen Stufen unterhalb der Katalysatorschüttung betrug 6. Die  
Katalysatorpackung hat eine theoretische Stufenzahl von 3,5. Oberhalb der Katalysa-  
torschüttung betrug die Zahl der theoretischen Stufen 1.

20 Beispiel 1

Es wurden 400 g/h EDA flüssig bei Raumtemperatur oberhalb der katalytischen  
Schicht zugefahren. Der Rücklauf wurde auf 800 g/h eingestellt. Im stationären Zu-  
stand stellte sich eine Sumpftemperatur von 186 °C ein.

25 Der Sumpfaustrag der Kolonne wies eine Zusammensetzung (in Gew.-%) von 65 %  
EDA, 9,7 % DETA und 16 % Piperazin auf. Die übrigen Komponenten waren Hochsie-  
der.  
Damit erhielt man bei einem EDA-Umsatz von 41 % eine Selektivität für DETA von 25  
%.

30

Beispiel 2

Es wurden 400 g/h EDA flüssig bei Raumtemperatur unterhalb der katalytischen  
Schicht zugefahren. Der Rücklauf wurde auf 400 g/h eingestellt. Im stationären Zu-  
35 stand stellte sich eine Sumpftemperatur von 183 °C ein.

Der Sumpfaustrag der Kolonne wies eine Zusammensetzung (in Gew.-%) von 74,6 % EDA, 6,1 % DETA und 13,2 % Piperazin auf. Die übrigen Komponenten waren Hochsieder.

Damit erhielt man bei einem EDA-Umsatz von 30,6% eine Selektivität für DETA von

5 21,7 %.

Für das Beispiel 3 wurden von dem hergestellten Katalysator 934 g in eine Laborkolonne mit 55 mm Durchmesser und einer Packung, wie in der Patentanmeldung WO-  
10 A1-03//047747, Anspruch 9 und dort zugehöriger Beschreibung, ausgeführt, eingefüllt.

Die Zahl der theoretischen Stufen unterhalb der Katalysatorschüttung betrug 15. Die Katalysatorpackung hat eine theoretische Stufenzahl von 10. Oberhalb der Katalysatorschüttung betrug die Zahl der theoretischen Stufen 10.

15

### Beispiel 3

Es wurden 100 g/h EDA flüssig bei Raumtemperatur oberhalb der katalytischen Schicht zugefahren. Der Rücklauf wurde auf 800 g/h eingestellt. Im stationären Zustand stellte sich eine Sumpftemperatur von 162 °C ein.

Der Sumpfaustrag der Kolonne wies eine Zusammensetzung (in Gew.-%) von 55 % EDA, 12 % DETA und 21 % Piperazin auf. Die übrigen Komponenten waren Hochsieder.

25 Damit erhielt man bei einem EDA-Umsatz von 55 % eine Selektivität für DETA von 21 %.  
25

Abbildung 1

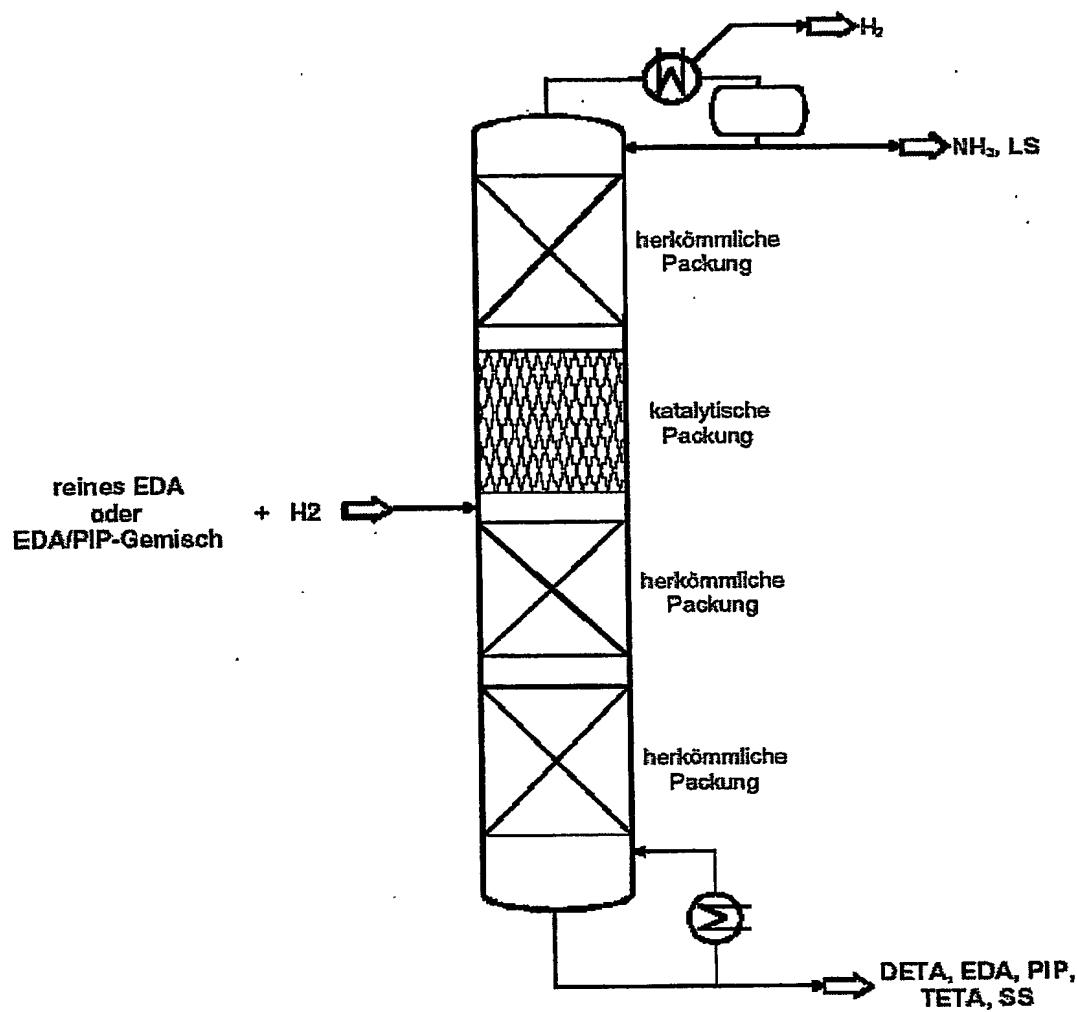
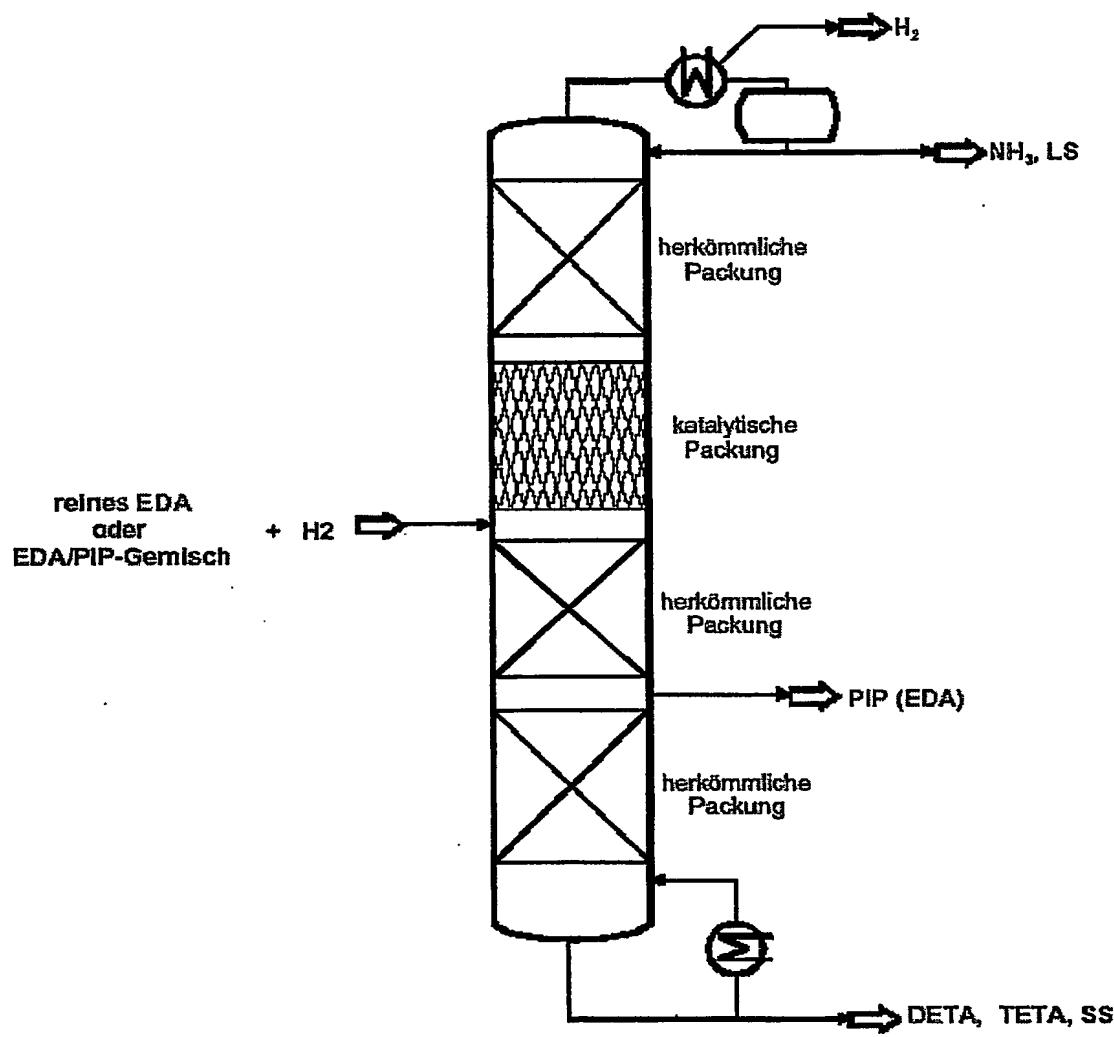


Abbildung 2



Verfahren zur Herstellung von Ethylenaminen

Zusammenfassung

5

Verfahren zur Herstellung von Ethylenaminen, insbesondere Diethylentriamin (DETA), durch kontinuierliche Umsetzung von Ethylen diamin (EDA) in Gegenwart eines Heterogenkatalysators, wobei man die Umsetzung in einer Reaktionskolonne durchführt.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**